

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000701

International filing date: 20 January 2005 (20.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-170473
Filing date: 08 June 2004 (08.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

26. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 6 月 8 日
Date of Application:

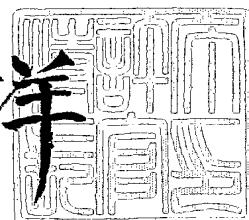
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 7 0 4 7 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 7 0 4 7 3]

出 願 人 三井化学株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P0003378
【提出日】 平成16年 6月 8日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 永井 直
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 三塚 雅彦
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 種市 大樹
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井武田ケミカル株式会社内
 【氏名】 本間 史朗
【特許出願人】
 【識別番号】 000005887
 【氏名又は名称】 三井化学株式会社
 【代表者】 中西 宏幸
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005278
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

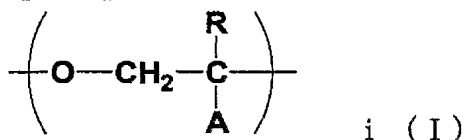
【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

少なくとも一般式 (I)

【化 1】

【化 1】



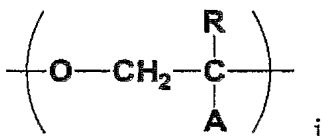
(式中、Aは、炭素数 2～20 のオレフィンの重合体であって重量平均分子量が 400～500000 のものを表し、Rは水素原子、あるいは炭素数 1～18 のアルキル基を表し、i は 1 以上の整数を表す) で表される構造単位を有する重合体。

【請求項 2】

少なくとも

【化 2】

【化 2】



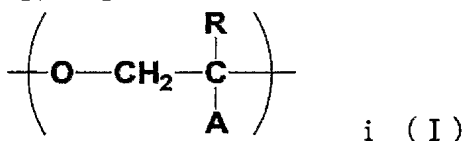
(式中、Aは、炭素数 2～20 のオレフィンの重合体であって重量平均分子量が 400～500000 のものを表し、Rは水素原子、あるいは炭素数 1～18 のアルキル基を表し、i は 1 以上の整数を表す) であらわされる構造単位を有し、両末端に水酸基を有する重合体 (II)。

【請求項 3】

少なくとも一般式 (I)

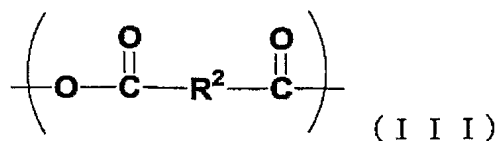
【化 3】

【化 3】



(式中、Aは、炭素数 2～20 のオレフィンの重合体であって重量平均分子量が 400～500000 のものを表し、Rは水素原子、あるいは炭素数 1～18 のアルキル基を表し、i は 1 以上の整数を表す) で表される構造単位および一般式 (III)

【化 4】



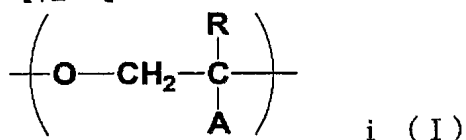
(式中、R² はヘテロ原子を有しても良い炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素残基) で表される構造単位を繰り返し単位として有する重合体。

【請求項 4】

少なくとも一般式 (I)

【化5】

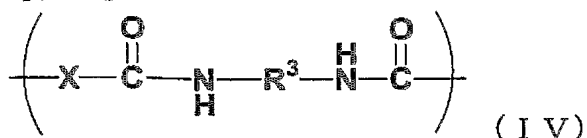
【化5】



(式中、Aは、炭素数2～20のオレフィンの重合体であって重量平均分子量が400～500000のものを表し、Rは水素原子、あるいは炭素数1～18のアルキル基を表し、iは1以上の整数を表す)で表される構造単位と一般式(IV)

【化6】

【化6】



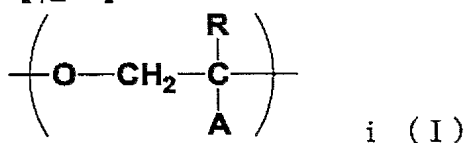
(式中、Xは酸素原子またはNH基を表し、R³はヘテロ原子を含有しても良い炭素数1～20の2価の炭化水素残基)で表される構造単位を繰返し単位として有する重合体。

【請求項5】

少なくとも一般式(I)

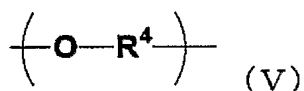
【化7】

【化7】



(式中、Aは、炭素数2～20のオレフィンの重合体であって重量平均分子量が400～500000のものを表し、Rは水素原子、あるいは炭素数1～18のアルキル基を表し、iは1以上の整数を表す)で表される構造単位と一般式(V)

【化8】



(式中、R⁴はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素残基を表す)で表わされる構造単位を繰返し単位として有する重合体。

【請求項6】

請求項1から5の重合体を含有してなる組成物。

【請求項7】

請求項1～5記載の重合体とアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の塩、界面活性剤、相溶化剤及び請求項1から5の重合体以外的高分子帯電防止剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してなる樹脂組成物。

【請求項8】

請求項1から5で記載した重合体と他の熱可塑性樹脂とからなる樹脂組成物。

【請求項9】

請求項1から5で記載した重合体と他の熱可塑性樹脂とさらにアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の塩、界面活性剤、相溶化剤及び請求項1から5の重合体以外的高分子帯電防止剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してなる樹脂組成物。

【請求項 1 0】

請求項 1 ～ 5 記載の重合体を含有してなる帯電防止剤。

【請求項 1 1】

請求項 1 ～ 5 記載の重合体を含有してなる接着剤。

【請求項 1 2】

請求項 1 ～ 5 記載の重合体を含有してなる塗装用組成物。

【請求項 1 3】

請求項 1 ～ 5 記載の重合体を含有してなる組成物を成形してなる成形物品。

【請求項 1 4】

請求項 1 ～ 5 記載の重合体を含有してなる組成物を成形してなる成形体に塗装又は印刷を施してなる成形物品。

【書類名】明細書

【発明の名称】新規な重合体及びその用途

【技術分野】

【0001】

本発明は、重量平均分子量が400～500000のポリオレフィンを側鎖に有する（ポリ）アルキレンエーテル構造を有する新規な重合体とそれを用いた樹脂組成物および用途に関する。

【背景技術】

【0002】

エチレン系重合体あるいは α -オレフィン重合体は、コスト的、機械的特性に優れ、様々な樹脂製品の原料として最も幅広く使用されている。しかしながら、分子構造が非極性であり、他物質との親和性に乏しいため、各種の官能基を導入することが試みられている。

【0003】

その中で、導入した官能基によって重合可能なポリマーまたはオリゴマーをマクロモノマーと総称し、他のモノマーと共重合することにより、高機能を有する制御された櫛形ポリマー等の重合体を得ることができることが知られている。ポリオレフィン系マクロモノマーを成分とする重合体としては、多くの例が知られているが重合性の不飽和基を有するポリオレフィン系マクロモノマーは極性基の量が少なく、ポリオレフィンの改質と言う面では利用し難い。他の重合性の官能基を有するものとしては、末端に水酸基を有するもの（特許文献1）、ポリオレフィンの鎖の中にエポキシ基を有するもの（特許文献2）が知られているが、前者はさらにテトラカルボン酸と反応することで重合可能とするため、このマクロモノマーを用いて得られる重合体は構造が限定されたものである。後者は、1つのポリオレフィン鎖に統計的に分布を有する複数のアルキレンオキサイドが存在するので、アルキレンオキサイドの反応に際して架橋が起こるなどの問題が発生するため、マクロモノマーとして有効に活用して制御されたポリオレフィン骨格と極性基からなる骨格を有する構造の重合体を得ることは困難であった。

【特許文献1】特開平9-3173号公報

【特許文献2】特開平4-55403号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題は、ポリオレフィンセグメントを保有ししかも制御された構造の重合体を提供することにある。更に、このような制御された構造の重合体を種々の用途に適用することを開示するものである。

【課題を解決するための手段】

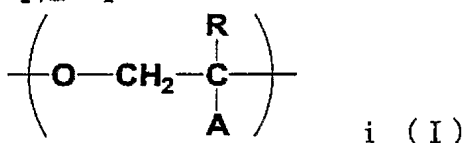
【0005】

即ち、本発明は、少なくとも一般式（I）

【0006】

【化1】

【化1】



【0007】

（式中、Aは、炭素数2～20のオレフィンの重合体であって重量平均分子量が400～500000のものを表し、Rは水素原子、あるいは炭素数1～18のアルキル基を表し、iは1以上の整数を表す）で表される構造単位を有する重合体である。

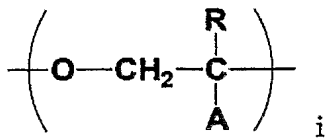
【0008】

本発明はまた、少なくとも

【0009】

【化2】

【化2】



【0010】

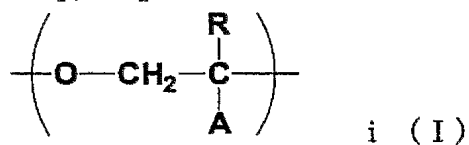
(式中、Aは、炭素数2～20のオレフィンの重合体であって重量平均分子量が400～500000のものを表し、Rは水素原子、あるいは炭素数1～18のアルキル基を表し、iは1以上の整数を表す)であらわされる構造単位を有し、両末端に水酸基を有する重合体(II)である。

本発明はまた、少なくとも一般式(I)

【0011】

【化3】

【化3】



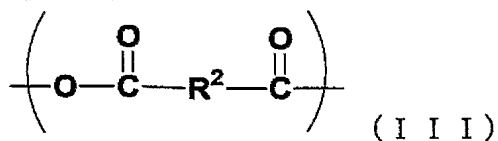
【0012】

(式中、Aは、炭素数2～20のオレフィンの重合体であって重量平均分子量が400～500000のものを表し、Rは水素原子、あるいは炭素数1～18のアルキル基を表し、iは1以上の整数を表す)で表される構造単位および一般式(III)

【0013】

【化4】

【化4】



【0014】

(式中、R²はヘテロ原子を有しても良い炭素数1～20の2価の炭化水素残基)で表される構造単位を繰り返し単位として有する重合体である。

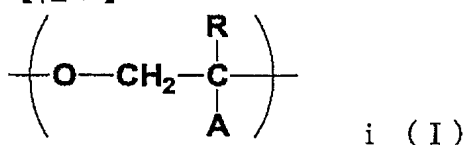
【0015】

本発明はまた、少なくとも一般式(I)

【0016】

【化5】

【化5】



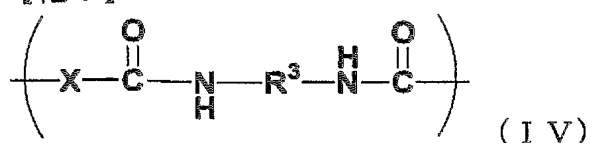
【0017】

(式中、Aは、炭素数2～20のオレフィンの重合体であって重量平均分子量が400～500000のものを表し、Rは水素原子、あるいは炭素数1～18のアルキル基を表し、iは1以上の整数を表す)で表される構造単位と一般式(IV)

【0018】

【化6】

【化6】



【0019】

(式中、Xは酸素原子またはNH基を表し、R³はヘテロ原子を含有しても良い炭素数1～20の2価の炭化水素残基)で表される構造単位を繰返し単位として有する重合体である。

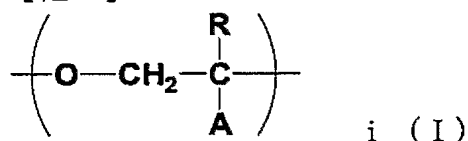
【0020】

本発明はまた、少なくとも一般式(I)

【0021】

【化7】

【化7】



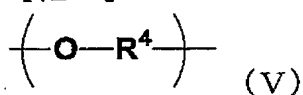
【0022】

(式中、Aは、炭素数2～20のオレフィンの重合体であって重量平均分子量が400～500000のものを表し、Rは水素原子、あるいは炭素数1～18のアルキル基を表し、iは1以上の整数を表す)で表される構造単位と一般式(V)

【0023】

【化8】

【化8】



【0024】

(式中、R⁴はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素残基を表す)で表わされる構造単位を繰返し単位として有する重合体である。

【0025】

本発明はまた、上記重合体を含有してなる組成物であり、用途である。

【発明の効果】

【0026】

本発明によりポリオレフィンセグメントを保有する様々な新規重合体を提供することができる。該重合体の基となるポリオレフィン系マクロモノマーは高価なモノマー原料を使用しないため経済性の面においても有利である。

【0027】

また、本発明の新規な重合体により、帯電防止剤に適した材料を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

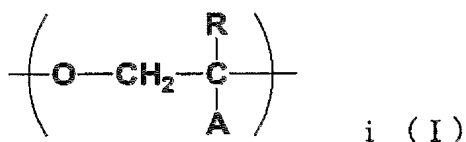
以下、本発明の実施形態について説明する。

【0029】

本発明の重合体は、少なくとも一般式 (I)

【0030】

【化9】



【0031】

(式中、Aは、炭素数2～20のオレフィンの重合体であって重量平均分子量が400～500000のものを表し、Rは水素原子、あるいは炭素数1～18のアルキル基を表し、iは1以上の整数を表す) で表される構造単位を有するものである。

【0032】

炭素数2～20のオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンなどのα-オレフィンが挙げられ、重合体としては、これらのオレフィンの単独あるいは相互の重合体あるいは、特性を損なわない範囲で他の重合性の不飽和化合物と共重合したものであっても良い。この中でも特にエチレン、プロピレン、1-ブテンが好ましい。

【0033】

一般式 (I) において、Aで表される基のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以下、GPCと略す) により測定した重量平均分子量 (M_w) は、400～500000であり、好ましくは800～200000であり、更に好ましくは1000～100000である。ここでM_wとはポリスチレン換算値である。

【0034】

一般式 (I) においてAで表される基のGPCにより測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比、すなわち分子量分布 (M_w/M_n) は、特に制限はなく、1.0～数十のものがあるが、物性の均一性などの点で4.0以下のもの、特に3.0以下のものが好ましいことがある。

【0035】

Aで表される基の重量平均分子量 (M_w) および分子量分布 (M_w/M_n) は、例えば、ミリポア社製GPC-150を用い以下の条件の下で測定できる。

【0036】

分離カラム: TSK GNH HT (カラムサイズ: 直径7.5mm, 長さ: 300mm)

カラム温度: 140℃

移動相: オルトジクロルベンゼン (和光純薬社製)

酸化防止剤: ブチルヒドロキシトルエン (武田薬品工業社製) 0.025質量%

移動速度: 1.0ml/分

試料濃度: 0.1 質量%

試料注入量: 500 マイクロリットル

検出器: 示差屈折計。

R としては、A を構成するオレフィンの 2 重結合に結合した置換基である水素または炭素数 1 ~ 18 の炭化水素残基であり、水素、メチル基、エチル基、プロピル基などである。

【0037】

本発明の重合体中、一般式 (I) で表される構造単位の含有量は、(I) で表わされる構造単位を含有する限り制限はなく重合体の用途により好ましい範囲は異なる。重合体が帯電防止剤として用いられる場合には 1 ~ 99 モル% とするのが一般的である。また重合体が一般式 (II) で表される両末端に水酸基を有する重合体である場合も同様である。

【0038】

本発明の重合体は、水酸基あるいはエポキシ基と反応する化合物と反応することで製造できる一般式 (I) の構造単位を有するものであればどのようなものでも良い。例えば、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、アミド結合、カーボネート結合を有する重合体。さらにはシロキサンと反応したブロック共重合体などが具体的に例示される。

このような重合体は、後述の、一方の末端に不飽和基を有するポリオレフィンをエポキシ化したエポキシ化合物を開環重合あるいは共重合することで得ることができる。開始剤として水またはジオール類を使用すれば両末端が水酸基である重合体とすることができる。

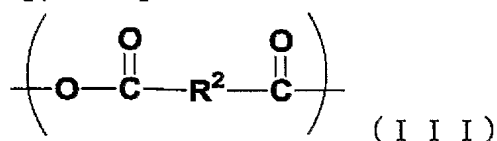
【0039】

重合体が、上記一般式 (I) で表される構造単位と、一般式 (III)

【0040】

【化10】

【化10】



【0041】

(式中、 R^2 はヘテロ原子を有しても良い炭素数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素残基) で表される構造単位を繰り返し単位として有する重合体である場合の態様について説明する。一般式 (III) 中、 R^2 の炭化水素残基としては、特に制限はないが、メチレン基、エチレン基などのアルキレン基、シクロヘキシレン基などのシクロアルキレン基、フェニレン基、キシリレン基などのアリーレン基およびこれらの水素の一部が炭化水素残基あるいはヘテロ原子あるいはヘテロ原子で置換された炭化水素残基で置換されたものが例示でき、重合体は、対応する構造の市販のジカルボン酸をモノマー単位として一般式 (I) の構造単位を有するジオールと縮合させることなどで製造することができる。その際他の重合成分例えば、ヒドロキシカルボン酸あるいは他のジオールあるいは、異なる構造のジカルボン酸などを共重合することもできる。

【0042】

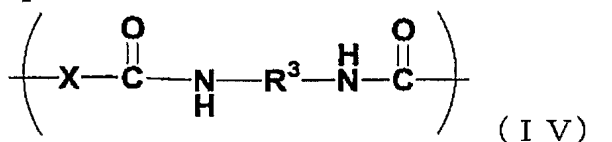
重合体の重量平均分子量としては特に制限はなく用途によってその好ましい範囲は異なるが一般的には 1000 ~ 1000000、成形材料として利用する場合であれば 10000 ~ 500000 程度とするのが一般的である。

【0043】

本発明の重合体における別の態様は、上記一般式 (I) で表される構造単位を有し、かつ一般式 (IV)

【0044】

【化 1 1】



【0045】

(式中、Xは酸素原子またはNH基を表し、R³はヘテロ原子を含有しても良い炭素数1～20の2価の炭化水素残基)で表される構造単位を繰返し単位として有する重合体である。

【0046】

一般式(I V)中、R³の炭化水素残基としては、前述した一般式(I I I)中のR²の炭化水素残基と同様のものを例示することができ、重合体は、市販のジイソシアネートをモノマー単位として一般式(I)の構造単位を有するジオールと縮合させることなどにより製造することができる。その際他の重合成分例えば、他のジオールあるいは、異なる構造のジイソシアネートなどを共重合することもできる。

【0047】

重合体の重量平均分子量としては特に制限はなく用途によってその好ましい範囲は異なるが一般的には1000～1000000、成形材料として利用する場合であれば10000～500000程度とするのが一般的である。

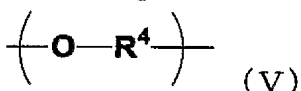
【0048】

本発明の重合体における別の態様は、上記一般式(I)で表される構造単位と一般式(V)

【0049】

【化 1 2】

【化 1 2】



【0050】

(式中、R⁴はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素残基を表す)で表わされる構造単位を繰返し単位として有する重合体である。

【0051】

一般式(V)中、R⁴の炭化水素残基としては、特に制限はないが、メチレン基、エチレン基、ブチレン基、ヘキシレン基などのアルキレン基、シクロヘキシレン基などのシクロアルキレン基、フェニレン基、キシリレン基、ビフェニレン基などのアリーレン基およびこれらの水素の一部が炭化水素残基あるいはヘテロ原子あるいはヘテロ原子で置換された炭化水素残基で置換されたものが例示でき、好ましいのは市販のエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどアルキレンオキサイドを重合することで形成されるエチレン基、プロピレン基およびホルムアルデヒドの重合体であるメチレン基であり、後述の一方の末端に不飽和基を有するポリオレフィンをエポキシ化したエポキシ化合物とアルキレンオキサイドを開環重合することで製造でき、同時に共重合してランダム共重合した構造あるいは、逐次的に重合したブロック共重合した構造のものであっても良い。

発明の趣旨から明確なように両者を含有する限り比率はどのような比率であってても良い。

【0052】

全体の重量平均分子量としても制限はないが、一般的には1000～1000000、相溶化剤、帯電防止剤などの用途とするには、1000～100000程度の重量平均分子量とするのが一般的である。

【0053】

本発明の重合体は、次の方法によって製造することができる。

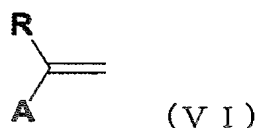
【0054】

最初に、目的とする重合体中、一般式 (I) で示される構造に対応するモノマーとして、一般式 (VI)

【0055】

【化13】

【化13】



【0056】

(式中、Aは、炭素数2～20のオレフィンの重合体であって重量平均分子量が400～500000のものを表し、Rは水素原子、あるいは炭素数1～18のアルキル基を表す) で示される、片方の末端に二重結合を有するポリオレフィンを製造する。

【0057】

このポリオレフィンは、以下の方法によって製造することができる。

(1) 特開2000-239312号公報、特開2001-2731号公報、特開2003-73412号公報などに示されているようなサリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物を重合触媒として用いる重合方法。

(2) チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒を用いる重合方法。

(3) バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒を用いる重合方法。

(4) ジルコノセンなどのメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物 (アルミノキサン) とからなるチーグラ型触媒を用いる重合方法。

【0058】

上記(1)～(4)の方法の中でも、特に(1)の方法によれば、上記ポリオレフィンを収率よく製造することができる。(1)の方法では、上記サリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物の存在下で、前述したオレフィンを重合または共重合することで上記片方の末端に二重結合を有するポリオレフィンを製造することができる。

【0059】

(1)の方法によるオレフィンの重合は、溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれによっても実施できる。詳細な条件などは既に公知であり上記特許文献を参照することができる。

本発明の低分子量エチレン系重合体中の、 ^1H -NMRで測定されたビニルまたはビニリデン型の二重結合の割合 (以下の説明では、この割合を「片末端ビニル基含有率」と呼称する) は、全片末端の50%以上であり、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上である。 ^1H -NMRについては、測定サンプル管中で重合体を、ロック溶媒と溶媒を兼ねた重水素化-1,1,2,2-テトラクロロエタンに完全に溶解させた後、120℃において測定した。ケミカルシフトは、重水素化-1,1,2,2-テトラクロロエタンのピークを5.92 ppmとして、他のピークのケミカルシフト値を決定した。

エチレンのみからなる低分子量重合体中の片末端ビニル基含有率は、 ^1H -NMRによって決定される。該重合体の各水素のピークは、末端の飽和メチル基に基づく3プロトン分のピーク(A)が0.65～0.85 ppm、ビニル基に基づく3プロトン分のピーク(B)が4.70～5.0 ppmと5.5～5.8 ppmに観測される。各ピーク(A)および(B)のピーク面積を各々 S_A および S_B とすれば、二重結合含有率(U%)は、下記式

にて算出される。

$$U(\%) = S_B \times 200 / (S_A + S_B)$$

(1)の方法によって得られるポリオレフィンの分子量は、重合系に水素を存在させるか、重合温度を変化させるか、または使用する触媒の種類を変えることによって調節することができる。

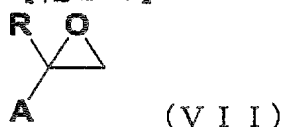
【0060】

次に、上記ポリオレフィンをエポキシ化して、すなわち上記ポリオレフィンの末端の二重結合を酸化して、一般式(VII)で示される末端にエポキシ基を含有する重合体を得る。

【0061】

【化14】

【化14】



【0062】

(式中、Aは、炭素数2～20のオレフィンの重合体であって重量平均分子量が400～500000のものを表し、Rは水素原子、あるいは炭素数1～18のアルキル基を表す)

かかるエポキシ化方法は特に限定されるものではないが、以下の方法を例示することができる。

- (1) 過ギ酸、過酢酸、過安息香酸などの過酸による酸化
- (2) チタノシリケートおよび過酸化水素による酸化
- (3) メチルトリオキシレニウム等のレニウム酸化物触媒と過酸化水素による酸化
- (4) マンガンポルフィリンまたは鉄ポルフィリン等のポルフィリン錯体触媒と過酸化水素または次亜塩素酸塩による酸化
- (5) マンガンSalen等のSalen錯体と過酸化水素または次亜塩素酸塩による酸化
- (6) マンガン-トリアザシクロノナン(TACN)錯体等のTACN錯体と過酸化水素による酸化
- (7) タングステン化合物などのVI族遷移金属触媒と相間移動触媒存在下、過酸化水素による酸化

上記(1)～(7)の方法の中でも、活性面で特に(1)および(7)の方法が好ましい。

末端エポキシ基含有重合体の全片末端中のエポキシ含有率は¹H-NMRによって決定される。例えば、エチレンのみからなる片末端二重結合含有重合体をエポキシ化して得られた末端エポキシ基含有重合体の場合、飽和末端におけるメチル基の3プロトン分のピーク(C)が0.65～0.9ppm、エポキシ基付け根の3プロトン分のピーク(D)が1プロトンずつ2.3～2.4ppm、2.6～2.7ppm、2.8～2.9ppmに観測される。エポキシ変性が十分でない場合は、末端二重結合の3プロトン分のピーク(E)が4.70～5.0ppmに2プロトン、5.5～5.8ppmに1プロトン観測される。各ピーク(C)、(D)および(E)のピーク面積を各々S_C、S_DおよびS_Eとすれば、エポキシ基含有率(E_p(%))は下記式にて算出される。

【0063】

$$E_p (\%) = S_D \times 200 / (S_C + S_D + S_E)$$

上記の方法で得られた末端エポキシ基含有重合体を開環重合し一般式 (I) の構造単位を有する重合体を製造することができる。触媒、重合条件などについては、公知のアルキレンオキサイドの開環重合方法を利用することができ、例えば、大津隆行著、「改訂高分子合成の化学」，株式会社化学同人，1971年1月，p. 172-180には、種々の単量体を重合してポリオールを得る例が開示されている。開環重合に用いられる触媒としては、上記文献に開示されたように、カチオン重合向けに $AlCl_3$ 、 $SbCl_5$ 、 BF_3 、 $FeCl_3$ のようなルイス酸、アニオン重合向けにアルカリ金属の水酸化物またはアルコキシド、アミン類、フォスファゼン触媒、配位アニオン重合向けにアルカリ土類金属の酸化物、炭酸塩、アルコキシドあるいは、Al、Zn、Feなどのアルコキシドを用いることができる。ここで、フォスファゼン触媒としては、例えば、特開平10-77289号公報に開示された化合物、具体的には市販のテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)フォスフォラニリデンアミノ]フォスフォニウムクロリドのアニオンをアルカリ金属のアルコキシドを用いてアルコキシアニオンとしたものなどが利用できる。

【0064】

上記触媒存在下、開始剤として水、アミン類、ジオール類、ポリオール類等の活性水素化合物を使用して、末端エポキシ基含有重合体のみを開環重合させることにより末端エポキシ基含有重合体のホモ重合体得られ、末端エポキシ基含有重合体と他のアルキレンオキサイドを開環重合させることにより共重合体を得ることができる。反応溶媒としては、末端エポキシ基含有重合体、アルキレンオキサイドに対して不活性なものが使用でき、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジオキサン等のエーテル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

【0065】

触媒の使用量はホスファゼン触媒以外については原料の末端エポキシ基含有重合体の1モルに対して、0.05~5モルが好ましく、より好ましくは0.1~3モルの範囲である。ホスファゼン触媒の使用量は、重合速度、経済性等の点から、末端エポキシ基含有重合体eの1モルに対して $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルが好ましく、より好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルである。

【0066】

反応温度は通常25~150℃、好ましくは50~110℃とし、反応時間は使用する触媒の量、反応温度、オレフィン類の反応性等の反応条件により変わるが、通常数分~50時間である。

【0067】

開始剤として水またはジオール類を用いることにより、両末端に水酸基を有する重合体(II)を得ることができる。また、予めアルキレンオキサイドを重合して得た特定の分子量のポリエーテルポリオールを開始剤として用いると所定の分子量の親水性単位を導入することが可能になり所望の物性を有する両末端に水酸基を有するブロック共重合体の製造が容易となる。

【0068】

ポリエーテルポリオールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラエチレングリコール等を挙げることができ中でもポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールが望ましい。

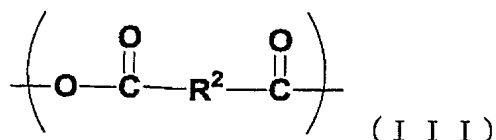
【0069】

上記一般式 (I) で表される構造単位を有し、かつ一般式 (III)

【0070】

【化15】

【化15】



【0071】

(式中、 R^2 は2価のヘテロ原子を有しても良い炭素数1～20の炭化水素残基)で表される構造単位を繰り返し単位として有する重合体(以下重合体bとする)は、下記の方法により製造することができる。

(1) 上記一般式(I I)で示される両末端に水酸基を有する重合体と一般式(I I I)に対応するジカルボン酸との反応。

(2) 末端エポキシ基含有重合体と一般式(I I I)に対応するジカルボン酸との反応。

(3) 一般式(I I I)に対応するジカルボン酸とジオール類の縮合反応により得られるポリエステルポリオールと末端エポキシ基含有重合体との反応。

ここで、(1)、(2)において一般的なジオール類を共存させても良い。

【0072】

ジカルボン酸としては上述のとおりであり、より具体的にはシュウ酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸など市販の種々のジカルボン酸をそのまま利用することもできる。

【0073】

ジオール類としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール等の脂肪族ジオール類、ピフェノール、ビスフェノールA等の芳香族ジオール類を挙げることができる。また、場合によっては3官能の水酸基を有するグリセリン等も使用可能である。これ等のジオール類は、単独で或いは2種以上を混合して得られる。

【0074】

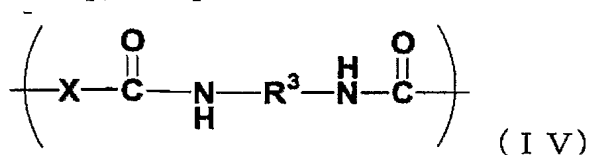
アルコールとカルボン酸からエステル結合を形成する方法については周知であり、脱水触媒の存在下水を除去する方法。カルボン酸を無水物化あるいは酸クロリド化した後、アミンなどのアルカリの存在下に反応する方法など特に制限はない。またエポキシドとカルボン酸を直接反応する方法についてもカルボン酸のアルカリ金属塩などの存在下に反応するなどの公知の方法が開示できる。

【0075】

上記一般式(I)で表される構造単位を有し、かつ一般式(I V)

【0076】

【化16】



【0077】

(式中、Xは酸素原子またはNH基を表し、 R^3 はヘテロ原子を含有しても良い炭素数1～20の2価の炭化水素残基)で表される構造単位を繰り返し単位として有する重合体(以下重合体cとする)は、下記の方法により製造することができる。

(1) 上記末端エポキシ基含有重合体と、一般式(I V)に対応するジイソシアネートとの反応。

(2) 上記重合体(I I)と、一般式(I V)に対応するジイソシアネートとの反応。

(3) 上記重合体(b)と、一般式(I V)に対応するジイソシアネートとの反応。

【0078】

重合体 c の製造に使用することのできるジイソシアネートとしては、例えば、松平信孝ら編、「ポリウレタン」，槇書店，1964年，p. 13-18に開示されているもののうち、炭素数 3～23 のものを使用することができる。具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等を使用することができるが、それぞれ単独で使用されたり、複数併用されたりする。

さらに少量のモノイソシアネートまたはトリイソシアネート等のポリイソシアネートを併用することも可能である。

【0079】

両者の反応方法についても上記文献に開示されているように多くの方法が公知であり、錫の塩、アミンなどの触媒の存在下に加熱するなどの公知の方法が採用できる。

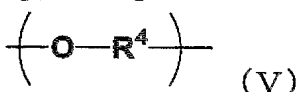
【0080】

上記一般式 (I) で表される構造単位と一般式 (V)

【0081】

【化17】

【化17】



【0082】

(式中、 R^4 はヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素残基を表す) で表わされる構造単位を繰返し単位として有する重合体 (以下重合体 d とする) は、上述のように種々の方法で製造できるが、対応するエポキシドと上記、末端エポキシ基含有重合体の重合方法と同様の方法で重合するのが一般的である。

【0083】

以上説明した本発明の重合体、当該重合体を含有する組成物、当該重合体および他の熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物、当該重合体は、帯電防止剤、接着剤、塗装用組成物として有用であり、優れた帯電防止作用も有する。

【0084】

ここで、上記組成物、樹脂組成物、帯電防止剤、接着剤および塗装用組成物中に含まれる本発明の重合体の量は、0.5～20 質量%であるのが好ましく、特に 1.0～10 質量%であるのが好ましい。

【0085】

上記樹脂組成物における他の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体 (ABS 樹脂) 等のポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル樹脂、ポリブタジエン、ポリイソプレン等のゴム状 (共) 重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂等またはこれらの 2 種以上の混合物などが挙げられる。

【0086】

上記組成物または樹脂組成物には、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の塩、界面活性剤、及び他の高分子帯電防止剤 (本発明の重合体による帯電防止剤以外的高分子帯電防止剤) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が含まれてもよい。これらの成分によれば、上記組成物または樹脂組成物の帯電防止性をさらに向上させることができる。

【0087】

アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の塩としては炭素数 1～20 のモノカルボン酸またはジカルボン酸 (例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、コハク酸等)、炭素数 1～20 のスルホン酸 (例えばメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等)、チオ

シアン酸などの有機酸のアルカリ金属、アルカリ土類金属と塩、ハロゲン化水素酸（例えば塩酸、臭化水素酸等）、臭化水素酸、過塩素酸、硫酸、リン酸などの無機酸の塩が好ましく例示できる。これらの中でも好ましいのは、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム等のハライド、酢酸カリウム等の酢酸塩、及び過塩素酸カリウム等の過塩素酸塩である。

【0088】

上記組成物または樹脂組成物中におけるアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の塩の含有量は、重合体・樹脂全量に対して通常0.001～3質量%、好ましくは0.01～2質量%である。

【0089】

界面活性剤としては、非イオン性、アニオン性、カチオン性または両性の界面活性剤を使用することができる。非イオン性界面活性剤としては、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物等のポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤；ポリエチレンオキサイド、グリセリンの脂肪酸エステル、ペンタエリスリットの脂肪酸エステル、ソルビット若しくはソルビタンの脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミンの脂肪族アミド等の多価アルコール型非イオン界面活性剤などが挙げられ、アニオン性界面活性剤としては、例えば、高級脂肪酸のアルカリ金属塩等のカルボン酸塩；高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩等の硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩；高級アルコールリン酸エステル塩等のリン酸エステル塩などが挙げられ、カチオン性界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩などが挙げられる。両性界面活性剤としては、高級アルキルアミノプロピオン酸塩等のアミノ酸型両性界面活性剤、高級アルキルジメチルベタイン、高級アルキルジヒドロキシエチルベタイン等のベタイン型両性界面活性剤などが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0090】

上記界面活性剤の中でも、アニオン性界面活性剤が好ましく、特に、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩が好ましい。

【0091】

上記組成物または樹脂組成物中における界面活性剤の含有量は、重合体・樹脂全量に対して通常0.001～5質量%、好ましくは0.01～3質量%である。

【0092】

他の高分子帯電防止剤としては、例えば、公知のポリエーテルエステルアミド等の高分子型帯電防止剤を使用することができ、公知のポリエーテルエステルアミドとしては、例えば特開平7-10989号公報に記載のビスフェノールAのポリオキシアルキレン付加物からなるポリエーテルエステルアミドが挙げられる。

他の高分子帯電防止剤としては、ポリオレフィンブロックと親水性ポリマーブロックの結合単位が2から50の繰り返し構造を有するブロックポリマーを使用することができ、例えばUS6552131公報記載のブロックポリマーを挙げることができる。

【0093】

上記組成物または樹脂組成物中における他の高分子帯電防止剤の含有量は、重合体・樹脂全量に対して通常0～40質量%、好ましくは5～20質量%である。

【0094】

また、上記組成物または樹脂組成物中には、相溶化剤が含まれてもよい。相溶化剤によれば、本発明の重合体と他の熱可塑性樹脂との相溶性を向上させることができる。かかる相溶化剤としては、カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基及びポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基（極性基）を有する変

性ビニル重合体、例えば特開平 3 - 2 5 8 8 5 0 号公報に記載の重合体や、特開平 6 - 3 4 5 9 2 7 号に記載のスルホニル基を有する変性ビニル重合体、あるいはポリオレフィン部分と芳香族ビニル重合体部分とを有するブロック重合体などが挙げられる。

【0095】

上記組成物または樹脂組成物中における相溶化剤の含有量は、重合体・樹脂全量に対して通常 0.1 ~ 15 質量%、好ましくは 1 ~ 10 質量%である。

【0096】

上記組成物または樹脂組成物には、その用途に応じて、本発明の重合体による効果を阻害しない範囲で他の樹脂用添加剤を任意に添加することができる。かかる樹脂用添加剤としては、例えば、顔料、染料、充填剤、ガラス繊維、炭素繊維、滑剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤、抗菌剤等が挙げられる。

【0097】

上記樹脂組成物を成形してなる成形体は、優れた帯電防止性を有するとともに、良好な塗装性及び印刷性を有する。樹脂組成物の成形方法としては、射出成形、圧縮成形、カレンダー成形、スラッシュ成形、回転成形、押出成形、ブロー成形、フィルム成形（キャスト法、テンター法、インフレーション法等）などが挙げられ、目的に応じて任意の方法で成形できる。

【0098】

上記成形体を塗装する方法としては、例えばエアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、静電スプレー塗装、浸漬塗装、ローラー塗装、刷毛塗り等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。塗料としては、例えば、ポリエステルメラミン樹脂塗料、エポキシメラミン樹脂塗料、アクリルメラミン樹脂塗料、アクリルウレタン樹脂塗料等のプラスチックの塗装に一般に用いられる塗料を使用することができる。塗装膜厚は、目的に応じて適宜選択することができるが、通常 10 ~ 50 μm （乾燥膜厚）である。

【0099】

また、上記成形体に印刷する方法としては、一般的にプラスチックの印刷に用いられている印刷法であれば、いずれであってもよく、例えば、グラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷等が挙げられる。これらの印刷におけるインキとしては、プラスチックの印刷に通常用いられるものが使用できる。

【実施例】

【0100】

以下、実施例等により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例等に限定されるものではない。

〔実施例 1〕

（ポリエーテル樹脂の合成例 1）

触媒として使用した化合物（VIII）は特開 2 0 0 3 - 7 3 4 1 2 号公報の合成例 6 に従って合成した。

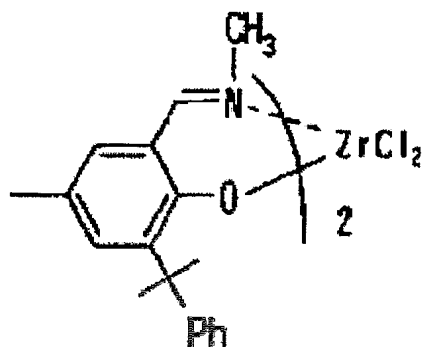
【0101】

十分に窒素置換した内容積 2 0 0 0 ml のステンレス製オートクレーブに、室温でヘプタン 1 0 0 0 ml を装入し、150℃に昇温した。続いてオートクレーブ内をエチレンで 30 kg/cm^2 G 加圧し、温度を維持した。MMAO（東ソーファインケム社製）のヘキサン溶液（アルミニウム原子換算 1.00 mmol/ml ）0.5 ml （0.5 mmol ）を圧入し、次いで下記化合物（VIII）のトルエン溶液（0.0002 mmol/ml ）0.5 ml （0.0001 mmol ）を圧入し、重合を開始した。エチレングス雰囲気下、150℃で30分間重合を行った後、少量のメタノールを圧入することにより重合を停止した。得られたポリマー溶液を、少量の塩酸を含む3リットルのメタノール中に加えてポリマーを析出させた。メタノールで洗浄後、80℃にて10時間減圧乾燥した。

【0102】

【化18】

【化18】



... (VIII)

【0103】

得られた重合物はホモポリエチレンで、この片末端二重結合含有エチレン系重合体について¹H-NMR測定を行ったところ、不純物である両末端飽和ポリエチレンを含む末端メチル基の積分値 $S_A = 3.49$ 、ビニル基の積分値 $S_B = 3.00$ から片末端ビニル基含有率(U)は92%であった。この片末端二重結合含有エチレン系重合体(単体)の¹H-NMRの測定結果および物性は以下の通りであった。

¹H-NMR: δ (C6D6) 0.81 (t, 3H, $J = 6.9$ Hz), 1.10 - 1.45 (m), 1.93 (m, 2H), 4.80 (dd, 1H, $J = 9.2, 1.6$ Hz), 4.86 (dd, 1H, $J = 17.2, 1.6$ Hz), 5.60 - 5.72 (m, 1H)

融点 (Tm) 123°C (DSC)

$M_w = 1900$, $M_w/M_n = 2.24$ (GPC)。

【0104】

500 ml セパラブルフラスコに上記片末端二重結合含有エチレン系重合体100 g ($M_n 850$ として、ビニル基108 mmol)、トルエン300 g、 Na_2WO_4 0.85 g (2.6 mmol)、 $CH_3(nC_8H_{17})_3NHSO_4$ 0.60 g (1.3 mmol)、およびリン酸0.11 g (1.3 mmol)を仕込み、攪拌しながら30分間加熱還流し、重合物を完全に熔融させた。内温を90°Cにした後、30%過酸化水素水37 g (326 mmol)を3時間かけて滴下した後、内温90~92°Cで3時間攪拌した。その後、90°Cに保ったまま25%チオ硫酸ナトリウム水溶液34.4 g (54.4 mmol)を添加して30分攪拌し、過酸化物試験紙で反応系内の過酸化物が完全に分解されたことを確認した。次いで、内温90°Cでジオキサン200 gを加え、生成物を晶析させ、固体をろ取りジオキサンで洗浄した。得られた固体を室温下、50%メタノール水溶液中で攪拌、固体をろ取りメタノールで洗浄した。更に当該固体をメタノール400 g中で攪拌して、ろ取りメタノールで洗浄した。室温、1~2 hPaの減圧下乾燥させることにより、末端エポキシ基含有重合体Aの白色固体96.3 gを得た(収率99%, オレフィン転化率100%)。

【0105】

この末端エポキシ基含有重合体Aについて¹H-NMR測定を行ったところ、不純物である両末端飽和ポリエチレンを含む末端メチル基(シフト値: 0.88 ppm)の積分値 $S_C = 3.6$ 、エポキシ基付け根のメチレン基とメチン基(シフト値: 2.38, 2.66, 2.80 - 2.87 ppm)の積分値 $S_D = 3.0$ 、 $S_E = 0$ から、末端エポキシ基含有率(Ep)は90%であることが分かった。この末端エポキシ基含有重合体A(単体)の¹H-NMRの測定結果および物性は以下の通りであった。

¹H-NMR: δ (C2D2Cl4) 0.88 (t, 3H, $J = 6.92$ Hz), 1.18 - 1.66 (m), 2.38 (d

d, 1H, $J = 2.64, 5.28$ Hz), 2.66 (dd, 1H, $J = 4.29, 5.28$ Hz) 2.80-2.87 (m, 1H)

融点 (Tm) 121°C (DSC)

$M_w = 2058$ 、

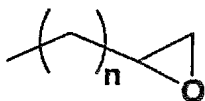
$M_w/M_n = 1.84$ (GPC)

末端エポキシ基含有重合体Aの構造式:

【0106】

【化19】

【化19】



【0107】

この末端エポキシ基含有重合体Aを用いて、以下のようにしてポリエーテルを製造した。

【0108】

温度計、攪拌棒、窒素導入管およびコンデンサーを備えたフラスコに、上記末端エポキシ基含有重合体A ($M_n = 1119$) 98.6 g (88 mmol)、ポリエチレングリコール (PEG) 600 ($M_n = 598$) 30.6 g (51 mmol)、およびトルエン 434 g を一括挿入し、130°Cまで昇温した。トルエンを蒸留しながら共沸脱水を行った。147 g のトルエンを留去後、110°Cまで降温し、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を1.4 g (9.9 mmol) 添加し、11時間反応を行った。その後反応液を790 g のメタノール中へ滴下したところ、白色固体が析出した。

【0109】

この白色固体をろ過し、ろ残をメタノールで洗浄して乾燥後、108.7 g の共重合体(1)を得た。この共重合体(1)について¹H-NMR測定を行ったところ、末端エポキシ基含有重合体Aの末端メチル基(シフト値: 0.88 ppm)の積分値とPEG 600のアルキレン基(シフト値: 3.52 - 3.79 ppm)の積分値との比較から、末端エポキシ基含有重合体A: PEG 600 = 2 モル: 1 モルの組成を有する共重合体であることが判明し、¹³C-NMR測定からPEG 600末端水酸基に結合した炭素(シフト値: 61.7 ppm)が存在し、末端エポキシ基含有重合体Aの末端メチル基炭素(シフト値: 13.8 ppm)の約半分の積分値であることからPEGの片側に末端エポキシ基含有重合体Aが2分子開環重合した重合体であることが判明した。

¹H-NMRの解析結果を以下に示す。

¹H-NMR: δ (CDCl₃) 0.88 (t, 6H, $J = 6.6$ Hz), 1.00-1.57 (m), 3.52-3.79 (m, 52H)

¹³C-NMRの解析結果を以下に示す。

¹³C-NMR: δ (CDCl₃) 13.8, 22.6, 25.6, 29.2, 29.3, 29.6, 29.7, 29.9, 31.9, 33.6, 61.7, 64.7, 69.1, 70.3, 70.5, 70.6, 70.7, 71.1, 72.6, 76.0, 81.3

融点 (Tm) 121°C。

【0110】

〔実施例2〕

(ポリエーテル樹脂の合成例2)

温度計、攪拌棒、窒素導入管およびコンデンサーを備えたフラスコに、PEG 600 ($M_n = 598$) 6.13 g (10.25 mmol)、末端エポキシ基含有重合体A ($M_n = 1119$) 19.73 g (17.6 mmol)、およびトルエン 69 g を一括挿入し、130°Cまで昇温し、トルエンを蒸留しながら共沸脱水を行った。19 g のトルエンを留去後、110°Cまで降温し、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を0.56 g (3.9 mmol) 添加し7.5時間反応を行い、その後反応液を158 g のメタノール中へ滴下したところ、白色固体が析出した。

【0111】

この白色固体をろ過し、ろ残をメタノールで洗浄して乾燥後、20.1 gの共重合体(2)を得た。この共重合体(2)について¹H-NMR測定を行ったところ、末端エポキシ基含有重合体Aの末端メチル基(シフト値:0.88 ppm)の積分値とPEG600のアルキレン基(シフト値:3.52 - 3.79 ppm)の積分値との比較から、末端エポキシ基含有重合体A:PEG600=4モル:1モルの組成を持つポリマーであることが判明した。

¹H-NMRの解析結果を以下に示す。

¹H-NMR: δ (C2D2Cl4) 0.88 (t, 12H, J = 6.6 Hz), 1.00-1.57 (m), 3.52-3.79 (m, 52H)

融点 (Tm) 121℃。

【0112】

〔実施例3〕

(ポリエーテル樹脂の合成例3)

温度計、攪拌棒、窒素導入管およびコンデンサーを備えたフラスコに、17.9 g (17.9 mmol)のPEG1000 (Mn=1000)、および6.7 g (35.8 mmol)の30 wt % KOH水溶液を一括挿入し、100℃まで昇温し、脱水を行った。脱水後、120℃まで昇温し、末端エポキシ基含有重合体A (Mn=1119)を30.7 g (27 mmol)添加し18時間反応を行い、その後120℃で反応物を取り出し冷却した。

【0113】

冷却後、得られた固体に蒸留水100 mlを加え、塩酸を滴下し中和を行った。中和後、ろ過を行い、ろ液を蒸留水で洗浄し乾燥後、34.8 gの白色固体である共重合体(3)を得た。この共重合体(3)について¹H-NMR測定を行ったところ、末端エポキシ基含有重合体Aの末端メチル基(シフト値:0.88 ppm)の積分値とPEG1000のアルキレン基(シフト値:3.52 - 3.65 ppm)の積分値との比較から、末端エポキシ基含有重合体A:PEG1000=4モル:1モルの組成を持つポリマーであることが判明した。また、原子吸光分析よりK分を1.3重量%含有していることがわかった。

¹H-NMRの解析結果を以下に示す。

¹H-NMR: δ (C2D2Cl4) 0.88 (t, 12H, J = 6.6 Hz), 1.18-1.5 (m), 3.52-3.65 (m, 90H)

融点 (Tm) 124℃。

【0114】

〔実施例4〕

(ポリウレタン樹脂の合成)

温度計、攪拌棒、窒素導入管およびコンデンサーを備えたフラスコに、5.03 g (8.36 mmol)のPEG600 (Mn=598)、3.5 g (ca 0.7 mmol)の共重合体(2) (Mn=ca 5000)、40 gのトルエンを一括挿入し、130℃まで昇温し、トルエンを蒸留しながら共沸脱水を行った。13 gのトルエンを留去後、110℃まで降温し、ヘキサメチレンジイソシアネート1.58 g (9.4 mmol)、触媒のジブチルスズジラウレート0.01 gを添加し3.5時間反応を行い、その後反応液をエバポレーターで濃縮したところ、9.39 gの共重合体(4)を得た。この共重合体(4)は熱可塑性のポリウレタン樹脂であった。この共重合体(4)について¹H-NMR測定を行ったところ、末端エポキシ基含有重合体Aの末端メチル基(シフト値:0.86 ppm)の積分値とカーバメート結合の窒素原子に隣接するメチレン基(シフト値:3.10 ppm)の積分値との比較および、末端エポキシ基含有重合体Aの末端メチル基(シフト値:0.86 ppm)の積分値とカーバメート結合の酸素原子に隣接するメチレン基(シフト値:4.14 ppm)の積分値との比較から、共重合体(2):ヘキサメチレンジイソシアネート:PEG600=1モル:13モル:12モルの組成を持つポリマーであることが判明した。

¹H-NMRの解析結果を以下に示す。

¹H-NMR: δ (C2D2Cl4) 0.86 (t, 12H, J = 6.6 Hz), 1.05-1.4 (m), 1.47 (t, 50H)

, $J = 5.6$ Hz), 3.10 (t, 50H, $J = 5.6$ Hz), 3.4 - 3.74 (m), 4.14 (t, 50H, $J = 5.6$ Hz)

融点 (Tm) 121℃。

【0115】

〔実施例5〕

(LLDPE樹脂中での帯電防止性評価1)

LLDPE (三井化学エボリユーSP2320) 45 gに、上記で得た共重合体(1) 5 g (添加量10質量%)、およびアルカリ塩として過塩素酸ナトリウム一水和物0.10 gを添加して、東洋精機製作所製の4C150-01型ラボプラストミルにより180℃で10分間混練し、混練物を取り出した。

【0116】

次に上記混練物を熱プレス成型した。成形は、真空熱プレス機で170℃に加熱しながら3分間加圧し、その後取り出して室温まで急冷する方法で行い、130 mm ϕ \times 0.5 mmの評価用熱プレスシートを得た。

【0117】

得られた熱プレスシートを、室温23 \pm 2℃、湿度50 \pm 5% RHに制御された恒温恒湿室に24 h放置し、印加電圧500 Vで表面抵抗値を測定したところ、 $6.42 \times 10^{12} \Omega$ であった。また水の接触角は70°であった。

【0118】

〔比較例1〕

対比として、LLDPE単独、LLDPEと過塩素酸ナトリウム (対ポリマー0.2質量%)、LLDPEと過塩素酸ナトリウム (対ポリマー0.2質量%) と実施例1で用いたPEG600 (対ポリマー全体の10質量%) の場合についても評価した。その結果、全てのケースで表面抵抗は $10^{16} \Omega$ のオーダーであり、PEG600を混練したものは不均一な成形体しか得られなかった。

【0119】

〔実施例6〕

(LLDPE樹脂中での帯電防止性評価2)

共重合体(1)の代わりに共重合体(2)を使用し、過塩素酸ナトリウム一水和物を0.15 g使用したこと以外は実施例5と同様の方法により評価用熱プレスシートを作成し、評価を行ったところ、表面抵抗値は $2.91 \times 10^{11} \Omega$ であった。また水の接触角は52°であった。

【0120】

〔実施例7〕

(LLDPE樹脂中での帯電防止性評価3)

共重合体(1)の代わりに共重合体(4)を使用し、過塩素酸ナトリウム一水和物を0.15 g使用したこと以外は実施例5と同様の方法により評価用熱プレスシートを作成し、評価を行ったところ、表面抵抗値は $2.56 \times 10^{13} \Omega$ であった。また水の接触角は64°であった。

【0121】

〔実施例8〕

(ポリプロピレン樹脂中での帯電防止性評価)

ポリプロピレン (三井化学ホモPPグレードF107BV) 22.5 gに上記で得た共重合体(3) 2.5 g (添加量10%)、安定剤としてIRGANOX1010 (長瀬産業社製) を1000 ppm、IRGAFOS168 (長瀬産業社製) を1000 ppm、およびステアрил酸カルシウム500 ppmを添加して、東洋精機製作所製の4C150-01型ラボプラストミルにより200℃で5分間混練して、混練物を取り出した。

【0122】

次に上記混練物を熱プレス成型した。成形は、熱プレス機で200℃に加熱しながら9.8 MPa (100 kg f/cm^2) で5分間加圧し、その後5分間で2.45 MPa (

25 kgf/cm²) に加圧しながら室温まで急冷する方法で行い、95 mm×95 mm×3 mmの評価用熱プレスシートを得た。

【0123】

得られた熱プレスシートを室温23±2℃、湿度50±5%RHに制御された恒温恒湿室に24h放置し、印加電圧500Vで表面抵抗値を測定したところ 8.76×10^{12} Ωであった。また水の接触角を測定したところ、63.5°であった。

【0124】

〔比較例2〕

共重合体(1)の代わりに市販のポリエーテルエステルアミド共重合体(チバスペシャルティーケミカルズ製イルガスタットP18)を使用し、過塩素酸ナトリウム一水和物を使用しないこと以外は実施例5と同様の方法により評価用熱プレスシートを作成し、評価を行ったところ、表面抵抗値は 3.67×10^{14} Ωであった。また水の接触角は95°であった。

【産業上の利用可能性】

【0125】

本発明に係る新規な重合体および当該重合体を含有してなる組成物は、特に帯電防止剤として有用であり、また、当該重合体を含有してなる樹脂組成物は、帯電防止が要求される成形物、あるいは良好な塗装性・印刷性が要求される成形物に有用である。

【書類名】要約書

【要約】

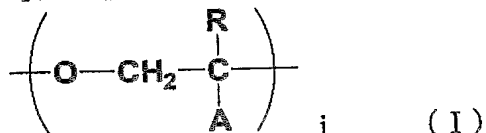
【課題】 ポリオレフィンを側鎖に有するアルキレンエーテル構造を有する新規な重合体とそれを用いた樹脂組成物および用途を提供すること。

【解決手段】

(1) すくなくとも一般式 (I) で表される構造単位を有する重合体、または一般式 (I) で表される構造体および、一般式 (III)、(IV)、(V) から選ばれる少なくとも一種の構造単位を繰り返し単位として有する重合体

【化 1】

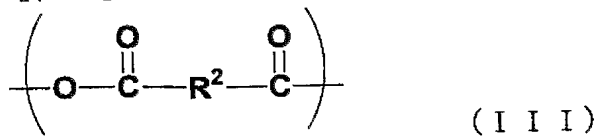
【化 1】



(式中、A は、炭素数 2 ～ 20 のオレフィンの重合体であって重量平均分子量が 400 ～ 500000 のものを表し、R は水素原子あるいは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基を表し、i は 1 以上の整数を表す)

【化 2】

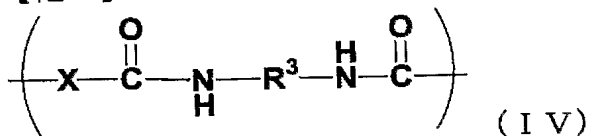
【化 2】



(式中、R² はヘテロ原子を有しても良い炭素数 1 ～ 20 の 2 価の炭化水素残基)

【化 3】

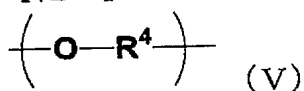
【化 3】



(式中、X は酸素原子または NH 基を表し、R³ はヘテロ原子を含有しても良い炭素数 1 ～ 20 の 2 価の炭化水素残基)

【化 4】

【化 4】



(式中、R⁴ は上記 R³ と同じ意味)

特願 2 0 0 4 - 1 7 0 4 7 3

ページ : 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号

氏 名

三井化学株式会社